N° 434

ESSAI

SUR

LE LITHIUM

SYNTHÈSE

Présentée à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier
LE 24 DÉCEMBRE 1887

PAR

C. BERNY

Né à Prats-de-Mollo (Pyr.-Orient.), le 2 septembre 1860

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re Classe

MONTPELLIER
IMPRIMERIE TYPOGRAPHIQUE GUSTAVE FIRMIN
PLACE DE LA MAIRIE
Imprimeur-Éditeur
DE L'ASSOCIATION GÉNÉRALE DES ÉTUDIANTS DE MONTPELLIER

M DCCC LXXXV II

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553210_0133

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

PROFESSEURS

MM.	J.-E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR	*Chimie générale.*
	J.-E. PLANCHON ✻✻✻ (I.P. ✿).	*Histoire naturelle des médicaments.* *Botanique.*
	F. JEANJEAN (I. P. ✿).	*Chimie analytique et Toxicologie.*
	L. SOUBEIRAN ✻✻✻✻.	*Pharmacie.*
	A. IMBERT (A. ✿).	*Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES & AUXILIAIRES

MM.	MASSOL, chargé du cours	*Minéralogie et Hydrologie.*
	COURCHET, chargé du cours. . .	*Matière médicale.*
	GAY, Agrégé	*Pharmacie Galénique.*
	MALOSSE, Agrégé	*Chimie minérale.*

AGRÉGÉS

MM. T. MALOSSE ✻ (A. ✿).
G. MASSOL.
L. COURCHET.
F. GAY.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿).
Secrétaire honoraire : F.-J. BLAISE (A. ✿).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

MEIS ET AMICIS

G. BERNY.

A TOUS MES MAITRES

C. PERNY.

INTRODUCTION

L'usage du Lithium en médecine remonte déjà à une date assez reculée, et ses sels, depuis quelques années surtout, ont acquis, à juste titre, une place dans la thérapeutique; mais, si ses bons effets ne sont point méconnus, son mode d'action constitue encore un problème à résoudre.

Nous avons pensé qu'une étude de la Lithine offrirait quelque intérêt, et nous l'avons prise comme sujet du travail que nous soumettons à nos Juges.

Notre essai a été divisé en trois chapitres :

Dans le premier, nous nous sommes appliqué à rechercher les origines du Lithium et à rappeler ses caractères chimiques ;

Dans le second, nous avons considéré l'extraction de la Lithine et passé en revue les différents sels de Lithium connus jusqu'à ce jour;

Dans le troisième, nous avons voulu analyser les principales appréciations émises sur le rôle physiologique et le rôle thérapeutique de la Lithine, et rapporter ses réactions et son dosage.

Nous demandons à nos Juges de prendre plutôt en considération les efforts que nous avons réclamés de notre jeune expérience, que le résultat auquel nous sommes arrivé.

Nous adressons à tous nos Maîtres l'expression de notre reconnaissance pour les savantes leçons qu'ils nous ont prodiguées ; nous prions en particulier M. Jeanjean, professeur de chimie analytique et de toxicologie, d'agréer, en retour des sages conseils qu'il ne nous a pas ménagés et de l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné, l'hommage de notre plus vive gratitude.

ESSAI

SUR

LE LITHIUM

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

C'est à un chimiste suédois, Arfwedson, que revient à juste titre l'honneur de la découverte du Lithium dans le pétalithe, minéral que l'on extrait de la mine de fer de Utto, en Suède. Mais avant lui, un autre chimiste, Dandrada, ainsi qu'en témoigne Andrew Ure dans son *Dictionnaire de chimie*, avait déjà deviné un nouveau corps dans le pétalithe, sans toutefois le distinguer.

En 1817, Arfwedson, jeune chimiste d'un grand mérite, travaillant dans le laboratoire de Berzelius, soumit à l'analyse plusieurs silicates provenant de la mine de Utto ; il fut surpris de trouver dans le pétalithe l'existence d'un alcali dont les

caractères étaient tels qu'il devint évident que cet alcali était un corps nouveau, d'autant que deux autres minéraux, la triphylline et le lépidolithe, donnaient le même résultat.

Malgré quelques essais infructueux, Arfwedson fut assez heureux pour éclaircir l'analyse faite par Dandrada : il put se convaincre que le pétalithe est un silicate double, formé d'une part d'alumine, et d'autre part d'un alcali nouveau, qu'il s'agissait de nettement déterminer et d'isoler si possible.

Arfwedson ne fit que signaler le fait ; mais il avait donné un point de départ aux recherches scientifiques qui devaient en peu de temps jeter la lumière sur la Lithine ; en outre, il affirmait que la base qui avait fait l'objet de son étude n'était ni la potasse ni la soude, ainsi que l'avait supposé Vauquelin, après une première analyse.

L'existence de la Lithine une fois constatée, on travailla à la caractériser, et c'est grâce à l'électricité voltaïque que sir Humphry Davy put démontrer que la base de cet alcali est un métal.

Peu de temps après, Berzelius, pour donner un nom à ce métal, l'appela Lithion, du mot grec λιθειος, pour rappeler « qu'il a été extrait la première fois du règne minéral, tandis que les deux autres alcalis sont extraits du règne végétal. »

Le pétalithe n'est pas le seul minéral dans lequel l'analyse découvre la Lithine ; ce fait résulta bientôt d'un grand nombre d'essais qui furent pratiqués. Il fut démontré que la Lithine est à peu près aussi répandue que la potasse et la soude. Du reste, dès le début, pour faciliter la recherche de la Lithine dans les minéraux, Berzelius s'appliqua à trouver et à faire connaître un procédé qui permît d'arriver vite à un résultat concluant.

Aujourd'hui, sans tenir compte des réactions générales de la Lithine et de ses quelques réactions particulières, sa déter-

mination est devenue très-facile, grâce au spectroscope, qui en décèle les traces les plus légères.

ÉTAT NATUREL

C'est dans les minerais de la Suède que la Lithine fut découverte, et dans les premiers temps presque exclusivement indiquée; c'est ainsi qu'après le pétalithe, il a été reconnu que, dans la même mine d'Utto, le Triphane ou Spodumen est également un minéral lithinifère, et que la Tourmaline Apyre et d'autres encore accusaient à l'analyse une certaine quantité de la base qui nous occupe.

En Bohême, on trouve un mica de couleur rosée qui forme des montagnes entières et qui contient de la Lithine ; c'est le Lépidolithe, depuis longtemps exploité.

En Bavière, on rencontre la triphylline, qui est également lithinifère, et en France, dans les Vosges, la minette.

D'autres minéraux que ceux dont nous venons de parler, et surtout des micas et des feldspaths en grand nombre, renferment de la Lithine; nous ne mentionnerons que l'amblygonite, plus rare, mais aussi plus riche que la plupart des autres sources de Lithine; celles-ci ne donnent pas au-delà de 8 p. 100 et ne s'écartent même guère d'une moyenne de 3 à 4 p. 100 ; celle-là renferme jusqu'à 11 p. 100.

Tels sont les principaux minéraux qui renferment de la Lithine. Dans presque tous, la Lithine est accompagnée de silice, d'alumine; dans quelques-uns, de fer et de manganèse à l'état de peroxyde ; dans d'autres, de chaux, de potasse, de soude, de magnésie, et plus rarement d'acide fluorhydrique ou d'acide borique.

Nous rappellerons que Bunsen et Kirchoff l'ont aussi rencontrée dans les cendres des souches de vigne, dans les varechs, dans beaucoup de céréales du Palatinat et dans les cendres de certaines espèces de tabac ; de sorte que la Lithine abonde dans le règne végétal, et si bien, qu'il paraît impossible de citer autre chose que des exemples de plantes lithinifères.

Le règne animal lui-même n'est pas exempt de Lithine. Kirchoff, Bunsen, Bence Jones et d'autres savants en ont trouvé des traces indiscutables dans le sang, dans le lait, dans l'urine.

Enfin, Bunsen et Engelbach, en étudiant la composition de certaines météorites, ont signalé la présence du Lithium.

LA LITHINE DANS LES EAUX MINÉRALES

Si maintenant nous considérons les eaux minérales, il est facile de nous convaincre que la Lithine y est très commune, et avec notre maître M. Soubeiran nous constaterons qu'elle y est plus fréquente qu'on ne l'avait cru jusqu'ici.

La Lithine se rencontre surtout dans les eaux sulfatées ou chlorurées et peu ou point dans les eaux sulfurées ; de plus, d'une façon presque constante, là où on signale la Lithine, on signale aussi le fer.

En Bohême, nous trouvons trois sources lithinifères : Franzbad, Carlsbad et Marienbad ; c'est dans la première de ces eaux minérales que Kirchoff et Bunsen ont d'abord découvert la Lithine, et dans la deuxième que peu de temps après (1823) Berzelius l'a signalée ;

En Westphalie, Pyrmont, indiqué par Brandes ; en Bavière, Kissingen par Fuchs et Fickentscher.

En France, les eaux minérales lithinifères sont également nombreuses : telles, Bourbonne-les-Bains, Balaruc, Lamalou, Evaux et les principales eaux d'Auvergne : Mont-Dore, Royat, la Bourboule, Saint-Nectaire, Châtel-Guyon, Saint-Allyre, les Roches et Châteauneuf. Truchot, dans une étude spéciale de la minéralisation au point de vue lithinifère des eaux d'Auvergne que nous venons de nommer, a trouvé que la première renferme 0,008 de Lithine par litre, la dernière 0,035 et les autres des quantités croissantes entre les quantités minima et maxima qui précèdent.

En Angleterre, près de Redruth, en Cornouailles, la source chaude de Wheel Clifford a été analysée par M. A. Miller et indiquée comme une des sources de Lithine les plus abondantes.

Ainsi, la Lithine est commune dans les eaux minérales : elle s'y rencontre le plus souvent à l'état de chlorure, quelquefois à l'état de carbonate et très rarement à l'état de sulfate. Quelques chimistes, comme Bunsen et Kirchoff, admettent qu'à de très rares exceptions, toutes les eaux salées en renferment ; d'autres, comme Marchand, vont plus loin encore et disent que toutes les eaux de la nature sont lithinifères, soit que la quantité de Lithine soit parfaitement dosable, soit que des traces seules puissent en être retrouvées. Ce chimiste a pu retirer de 10 litres d'eau de mer 0,0043 de Lithine (Li^2O).

PRÉPARATION

La Lithine était découverte depuis bon nombre d'années déjà, que le Lithium n'avait pu encore être isolé en quantité suffisante pour permettre une étude de ses principales pro-

priétés. Ce n'est qu'en 1855, que Bunsen et Matthiessen ont donné la préparation du Lithium. Il est vrai que la plupart des tentatives faites jusqu'à cette époque étaient aussi rationnelles que celles de Bunsen et Matthiessen et que, si les résultats obtenus par les méthodes antérieures ne furent pas satisfaisants, le principe était néanmoins le même.

Arfwedson, dans son essai de préparation du Lithium, se guida sur l'analogie qu'il avait remarquée entre les sels de Lithium et les sels de potassium et de sodium. Il croyait isoler le Lithium, comme Davy avait isolé le potassium et le sodium, c'est-à-dire par décomposition sous l'influence de la pile. Sa tentative resta sans succès : son échec était dû à ce que le courant employé n'avait pas une action assez énergique.

Gmelin, après Arfwedson, fut aussi malheureux que lui, et, comme lui, parce qu'il n'avait pas employé un nombre d'éléments suffisant.

Une tentative d'un autre genre fut faite, en 1828, par Kralowanski ; ce chimiste essaya de réduire la Lithine, d'abord par le charbon, puis par le fer, enfin par la potasse ; mais ni l'un ni l'autre de ces moyens de réduction ne lui donnèrent de bons résultats.

C'est Brandes, le premier, qui, reprenant l'idée d'Arfwedson et de Gmelin, employa un plus grand nombre d'éléments que ces deux chimistes, et parvint à décomposer la Lithine. Brandes obtint quelques globules d'un métal qui brûlait avec une flamme blanche.

Davy opéra d'une manière analogue et, comme Brandes, put isoler le Lithium.

Mais le mode de préparation du Lithium ne fut vraiment trouvé que lorsque Bunsen et Matthiessen eurent fait connaître le procédé d'après lequel ils l'avaient isolé :

« Du chlorure de Lithium pur est fondu dans un petit creuset de porcelaine placé sur la lampe de Berzelius, et est décom-

posé par le courant d'une pile de 5 à 6 éléments. Le pôle positif est formé d'une petite baguette de coke des cornues et le pôle négatif par un fil de fer, de l'épaisseur d'une aiguille à tricoter ». (*Ann. der. Chem. u. Pharm.* t. XCIV, p. 107). Le procédé de Bunsen et Matthiessen fut repris par Troost qui le perfectionna. Il s'agissait d'empêcher la perte du chlorure de Lithium provenant de projections dues aux bulles de chlore. Troost obtint ce résultat à l'aide d'un cylindre métallique dont il entourait le pôle positif.

« J'emploie, dit-il, un creuset de fonte de 12 centimètres de hauteur sur 52 millimètres de diamètre à l'ouverture. Ce creuset est hermétiquement fermé à sa partie supérieure par un disque de fer ajusté au tour et qui est lui-même percé de deux ouvertures : l'une a 5 millimètres et laisse passer le pôle négatif ; l'autre a 31 millimètres et est garnie d'un cylindre de tôle de 29 millimètres de diamètre intérieur, qui descend jusqu'à la moitié de la hauteur du creuset. Ce cylindre de tôle est lui-même revêtu intérieurement d'un tube de porcelaine. C'est dans ce tube que plonge le pôle positif. D'après cette disposition, le chlorure projeté se dépose sur les parois du tube de porcelaine et retombe dans le creuset. Le Lithium s'accumule autour du pôle négatif et l'expérience peut marcher seule pendant plusieurs heures : on peut d'ailleurs remplacer le chlorure fondu à mesure qu'il se décompose, en en projetant de nouveaux morceaux par le tube de porcelaine ».

Ces dernières années, Hiller a avantageusement modifié, pour la préparation en grand du Lithium, la disposition adoptée par Troost pour décomposer, par la pile, le chlorure de Lithium fondu. Ce sel, préalablement mélangé d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, est placé dans un creuset de porcelaine. Le pôle positif est une tige cylindrique de charbon de cornue. Le pôle négatif est un fil de fer qui passe au travers d'une pipe de terre dont l'extrémité communique par un

tube de verre et un tube de caoutchouc avec un appareil à hydrogène. Le fourneau de la pipe est muni à l'intérieur d'un enduit de graphite.

Lorsque le chlorure de Lithium est fondu, on remplit la pipe d'hydrogène pur et sec pour chasser l'air; puis on la place dans la matière en fusion, de manière que le fourneau renversé forme une sorte de cloche capable de retenir le Lithium. A la fin de l'expérience, on brise la pipe et on trouve le métal accumulé à l'intérieur. On le plonge immédiatement dans l'huile de naphte. (De Forcrand, *Encyclopédie Chimique*).

PROPRIÉTÉS

Le Lithium est un métal qui se présente à l'état solide. Il est blanc et son aspect rappelle beaucoup celui de l'argent, dont il possède l'éclat.

Dans l'air sec, le Lithium conserve indéfiniment son aspect brillant; dans l'air humide, sa surface se ternit peu à peu.

Dans l'ordre de dureté, le Lithium se place entre le potassium et le sodium d'une part, et le plomb, le calcium et le strontium d'autre part; il est plus dur que les deux premiers, moins dur que les trois autres; il peut se laisser étirer à la filière; cependant ses fils à égalité de grosseur se rompent plus facilement que les fils de plomb. Il se soude à lui-même par pression à la température ordinaire. Troost a pu laminer ce métal à l'air sans précautions, de manière à le réduire à l'épaisseur d'une feuille de papier.

La densité du Lithium déterminée par Bunsen et Matthiessen est 0,5936; il est par conséquent 37 fois environ plus

léger que l'iridium, le corps solide dont la densité est la plus forte. Il flotte sur l'huile de naphte.

La fusion s'opère à 180°. Il n'est attaqué par l'oxygène sec, ni à froid, ni à sa température de fusion. On peut le fondre et le couler à l'air libre, dans des vases en fer, sans qu'il se ternisse.

On peut le réduire en lames et en fils. On le fait passer par les trous de la filière en le comprimant.

Au rouge, le Lithium s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme blanche.

Le soufre attaque le Lithium à une température inférieure à celle de sa fusion et forme avec lui un composé jaune, le sulfure de Lithium, soluble dans l'eau.

Le phosphore combiné avec le Lithium fournit un phosphure brun de Lithium ; ce composé projeté dans l'eau dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Le chlore, le brome, l'iode, attaquent le Lithium à la température ordinaire ; ce phénomène est d'autant plus manifeste que le Lithium prend feu dès qu'il est en contact avec ces métalloïdes ; il en est de même avec les vapeurs de soufre, l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique. Le Lithium décompose l'eau à la température ordinaire, mais il ne fond pas comme le sodium. Comme ce dernier métal, il présente, d'après Seely, la réaction suivante : dans le gaz ammoniac liquéfié, le Lithium se dissout en donnant une coloration rouge, puis bleue.

Le Lithium ne s'enflamme pas comme le potassium, si on le plonge dans l'eau ; mais, si on le projette à la surface des acides sulfurique et azotique concentrés, l'attaque est violente et se trahit par un dégagement tumultueux de gaz et la combustion du métal.

Matthiessen, à la suite de ce phénomène, fait remarquer que l'attaque très violente constatée avec $SO^4\ H^2$ étendu, est à peine visible avec $SO^4\ H^2$ monohydraté.

L'acide chlorhydrique concentré est décomposé avec violence à une température un peu inférieure à celle de la fusion du Lithium. Le Lithium corrode très-rapidement la silice, le verre et la porcelaine ; il attaque énergiquement l'argent, l'or, le platine, mais à une température un peu élevée. Le fer sur lequel on chauffe le Lithium se recouvre d'une couche brillante, comme celle que laisse l'étain.

Wanklyn a observé que le Lithium donne avec le zinc éthyle une combinaison cristalline analogue à celle que fournit le sodium dans les mêmes conditions.

Dans l'ordre de conductibilité électrique, le Lithium prend place entre le calcium et le palladium ; sa conductibilité, établie par Matthiessen, est de 190 à + 20 degrés, celle de l'argent étant 1000. C'est le moins conducteur des métaux alcalins. Il est un peu moins électro-positif que le sodium.

ALLIAGES

En étudiant l'action du potassium et du sodium sur le chlorure de Lithium, Troost constata que ce dernier métal forme avec les deux autres des alliages : les uns plus légers, les autres plus lourds que l'huile de naphte. Troost obtint ces alliages en faisant réagir le potassium ou le sodium sur le chlorure de Lithium à une douce chaleur. Quand l'alliage est plus léger que l'huile de naphte, il vient à la surface de ce liquide ; quand il est plus lourd (et tel est le cas de l'alliage du Lithium et du sodium), il reste enfoncé dans l'huile. Mais un pareil alliage peut être enrichi en Lithium ; il n'y a, pour atteindre ce résultat, qu'à le plonger dans un mélange d'eau et d'huile de naphte, qui, en raison de sa densité, surmonte le premier de

ces deux liquides. Dans ces conditions, le sodium attaque l'eau avant le Lithium, et le globule, par suite d'une diminution de densité, vient bientôt à la surface de l'huile, pourvu qu'il contienne une proportion assez forte de Lithium.

Les alliages de Lithium avec le potassium et le sodium peuvent être faits directement par simple contact du Lithium avec l'autre métal. Cette expérience réussit même quelquefois avec du chlorure de Lithium impur.

POIDS ATOMIQUE

Il en fut de la détermination du poids atomique du Lithium comme de son véritable procédé de préparation ; ce n'est qu'après de très longues recherches, où vinrent échouer les meilleurs chimistes, que cette question fut tranchée d'une manière certaine et définitive.

Cette opération est en effet très délicate, et si l'on considère les difficultés qu'elle présente, on n'est point étonné que les tentatives faites à cet égard soient demeurées incomplètes ou erronées jusqu'au jour (1865) où a été donné par Troost et Stas le poids atomique du Lithium actuellement accepté.

Ici encore, nous retrouvons le nom d'Arfwedson qui, fidèle à son étude, travaillait à répandre autour de la Lithine le jour le plus complet. Ce chimiste fut le premier qui essaya de résoudre cette question toute naturelle du poids atomique de ce corps nouveau. Arfwedson proposa le nombre 10.224.

Cette première donnée fut reprise par Vauquelin et Kralowanski, qui trouvèrent 12.97 — 10.376 — 10.168. Ces déterminations étaient faites, soit en précipitant un poids connu de chlorure de Lithium fondu par le nitrate d'argent et pesant le

chlorure d'argent, soit en précipitant un poids connu de sulfate de Lithine par l'acétate de baryte et pesant le sulfate de baryte. Mais les unes et les autres étaient erronées, et les nombres proposés étaient de beaucoup trop forts.

Les causes de ces erreurs furent expliquées par l'impureté des sels qui avaient servi à l'analyse ; on sait en effet que la potasse et la soude accompagnent normalement le Lithium, et comme ces deux métaux ont un poids atomique plus élevé que celui du Lithium, c'était à leur présence qu'il fallait attribuer l'excès dans lequel étaient tombés Arfwedson, Vauquelin et Kralowanski.

Aussi Gmelin et Hermann (1829) eurent-ils soin de purifier les sels destinés à leurs opérations. Ces deux chimistes, sans arriver à la détermination vraie du poids atomique du Lithium, en approchèrent plus que leurs devanciers, puisque le premier trouva 7.648 et le second 6.08.

Berzelius, voulant trancher ces divergences, reprit la question et fit la moyenne des nombreuses opérations qu'il avait effectuées ; il fixa le chiffre 6.505.

Après lui, Hagen admit 6.524, et Bunsen et Matthiessen 6.536 ; ces trois chimistes, on le voit, ne s'étaient guère écartés du chiffre indiqué par Berzelius.

Toutes ces données ne suffirent pas, et de 1855 à 1865, de nouvelles analyses furent faites pour relever les erreurs commises, aussi bien par suite de l'emploi de sels impurs (c'était le cas des déterminations trop fortes) que par suite de l'emploi de sels purifiés, mais se décomposant partiellement sous l'action de la chaleur, ce qui s'était produit pour les déterminations trop faibles.

En 1856, Mallet proposa le nombre 6.95, déduit de plusieurs expériences concordantes faites en précipitant par le nitrate d'argent un poids connu de chlorure de Lithium fondu.

En 1860, Dumas admit le chiffre 7.00.

En 1862, Diehl, opérant sur du carbonate de Lithine pur et reconnu comme tel par l'analyse spectrale, obtint comme moyenne 7.026 ; la purification avait été faite par trente précipitations successives.

A la même époque, Troost reprit les déterminations trop faibles qu'il avait faites en 1857 et donna 7.022 comme moyenne de plusieurs expériences :

Dosage du chlore dans le chlorure de Lithium ;

Dosage du carbonate par la silice ;

Décomposition du carbonate par l'acide sulfurique.

Stas, en 1865, après dosage du précipité obtenu en traitant le chlorure de Lithium par le nitrate d'argent, et d'un autre côté du chlorure transformé en azotate, certain du reste d'avoir apporté à ses analyses toutes les précautions nécessaires, admit comme moyenne de ses déterminations le même nombre qui avait été donné par Troost, c'est-à-dire 7.022.

Depuis lors, tous les chimistes ont adopté le nombre 7.022 et dans la pratique 7, comme poids atomique du Lithium.

CHAPITRE II

OXYDES DE LITHIUM

Le Lithium se combine avec l'oxygène pour former l'oxyde de Lithium ; celui-ci, combiné avec l'eau, donne un hydrate : la Lithine ou oxyde de Lithium hydraté, LiOH. En outre, certains chimistes admettent l'existence d'un peroxyde de Lithium qui n'a pas encore été isolé.

OXYDE DE LITHIUM ANHYDRE

Trois méthodes différentes ont été proposées pour obtenir ce composé :

1° Par oxydation directe du métal.

On place le métal dans une nacelle de fer ; on chauffe dans un courant d'oxygène sec à plus de 200°. Le Lithium reste brillant tant qu'on n'atteint pas cette température ; mais, dès qu'on y arrive ou qu'on la dépasse, la combinaison s'effectue avec incandescence et flamme. Le produit de l'opération est une masse spongieuse, d'une teinte jaune, qui est due au peroxyde formé ; cette impureté est enlevée en chauffant le produit au contact de l'air.

2° Par décomposition du carbonate de Lithium par le charbon dans un creuset de platine.

Le composé ainsi obtenu est exempt de peroxyde. Il est pur, blanc, et à cassure cristalline. Il est sans action sur les vases de platine, à la condition qu'il ne contienne pas d'oxyde de rubidium.

3° Par décomposition de l'azotate de Lithine dans un creuset d'argent à la température du rouge, ou bien en chauffant ensemble l'azotate de Lithine et du cuivre qui active la décomposition de l'azotate (H. Muller).

OXYDE DE LITHIUM HYDRATÉ OU LITHINE LiHO

L'oxyde de Lithium anhydre, mis en contact avec l'eau, s'y dissout avec un faible dégagement de chaleur. Il donne un liquide très-alcalin et à saveur très caustique, qui, évaporé dans un vase d'argent et calciné au dessus du rouge, laisse après refroidissement une masse blanche à cassure cristalline, onctueuse au toucher, avide d'humidité et de l'acide carbonique de l'air, mais moins avide cependant que la potasse ou la soude. Cette masse blanche, c'est la Lithine, ou oxyde de Lithium hydraté, dont la formule est, avons-nous dit, LiHO. D'après certains chimistes, elle attaque fortement le platine en le noircissant. D'après d'autres, comme Troost, elle l'attaque si peu, qu'on peut la fondre dans ce métal quand elle est pure.

L'hydrate d'oxyde de Lithium est également soluble à chaud et à froid dans l'eau ; cette solution est cependant longue à effectuer ; il est insoluble dans un mélange d'alcool absolu et d'éther. Il fond sous l'action de la chaleur, mais sans se décomposer et sans se volatiliser.

Arfwedson préparait l'hydrate d'oxyde de Lithium en chauffant pendant plusieurs heures le carbonate de Lithine avec de la chaux éteinte et de l'eau, filtrant et évaporant. Le défaut de ce procédé, c'est que le carbonate de Lithium est peu soluble ; on n'obtient qu'une quantité très-minime de produit.

Gmelin opérait par précipitation du sulfate de Lithium par une quantité équivalente de baryte et évaporation immédiate du résultat de la filtration.

Le peroxyde et l'hydrure de Lithium n'ayant pas encore été isolés, et leur existence étant même mise en doute par certains chimistes, nous ne ferons que les signaler.

EXTRACTION DE LA LITHINE

Les minerais qui se prêtent le mieux à l'extraction de la Lithine sont : la triphylline, le pétalithe, le spodumen, et surtout le lépidolithe.

1° *Traitement de la triphylline.*

Ce procédé est très avantageux, à cause de sa simplicité et de la quantité de Lithine que contient la triphylline ; mais ce minéral est assez rare, partant peu exploité.

Nous rappellerons que la triphylline est un phosphate de fer riche en Lithine; voici du reste, d'après Baer, la composition de la triphylline de Bavière :

Acide phosphorique.	38,34
Protoxyde de fer.	44,32
— de manganèse.	5,76
Chaux	1,19
Magnésie.	0,73
Lithine.	5,09
Soude.	5,16

On le voit d'après cette analyse, la triphylline de Bavière donne un peu plus de 5 pour 100 de Lithine. La tétraphylline de Kelrd en Finlande, étudiée par Nordenskold, en renferme un peu plus de 8 pour 100 ; de façon qu'on peut admettre la présence de la Lithine dans la triphylline, dans la proportion de 5 à 8 °/₀.

Pour extraire cet alcali, Hugo Muller réduit la triphylline en poudre grossière, la dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, oxyde le fer par l'acide azotique, ajoute du sesquichlorure de fer et évapore à sec, en chauffant de manière à chasser complètement l'acide libre. La masse desséchée est pulvérisée finement et épuisée par l'eau bouillante, qui dissout le chlorure de Lithium et le chlorure de manganèse. On précipite le chlorure de manganèse par le sulfure de baryum, et l'excès de baryte est éliminé en ajoutant au liquide filtré la quantité d'acide sulfurique nécessaire. En évaporant ensuite avec de l'acide oxalique, on obtient l'oxalate de Lithine ; celui-ci, calciné, se transforme en carbonate.

2° *Traitement du pétalithe, du spodumen et du lépidolithe.*

Ces minéraux sont généralement moins riches en Lithine que la triphylline. Mais l'abondance avec laquelle on les trouve a rendu leur utilisation plus fréquente. Plusieurs d'entre eux ont été étudiés ; nous ne citerons que l'analyse d'un pétalithe d'Utto par Arfwedson, celle d'un spodumen par Regnault et celle d'un lépidolithe, que nous prenons au hasard dans la liste qu'en a faite M. de Forcrand. *(Encyclopédie chimique.)*

Lépidolithe de Rosena :

Silice	52,25
Alumine	28,35
Protoxyde de manganèse	3,66
— de fer	—
Potasse	6,90
Lithine	4.79
Acide fluorhydrique	5,07
Eau	Traces

Spodumen :

Silice	65,30
Alumine	25,34
Lithine	6,76
Oxyde de fer	2,83

Pétalithe d'Utto:

Silice	79,21
Alumine	17,22
Lithine	5,76

Ces minéraux ont été soumis à plusieurs procédés, en vue de l'extraction de la Lithine.

Beaucoup de chimistes ont travaillé à cette question et ont proposé des méthodes nouvelles ou des modifications des méthodes déjà existantes. Nous ne parlerons ici que du procédé de Berzelius et de ceux de Regnault et de Troost.

Voici le traitement indiqué par Berzelius : Le minéral ayant été réduit en poudre très fine dans un mortier en pierre dure, on le lave par suspension et décantation, de manière à n'enlever que les parties les plus fines, que l'on mêle avec le double de leur poids de chaux vive. Le mélange est chauffé au rouge vif. La masse calcinée et refroidie est dissoute dans l'acide chlorhydrique ; après décantation, on ajoute de l'acide sulfurique qui précipite la chaux et on évapore à siccité, pour chasser l'eau et l'acide. On obtient ainsi un mélange de sulfate de Lithium, de sulfate d'alumine et de sulfate de chaux ; on traite par l'eau, qui dissout les deux premiers sulfates et se charge très peu du second. On sépare l'alumine en faisant digérer la liqueur avec du carbonate de chaux, et la chaux elle-même est précipitée par l'addition d'oxalate d'ammoniaque. Reste le sulfate de Lithium, qui est traité par l'acétate de baryte ; l'acétate de Lithine est calciné et se transforme en carbonate

de Lithium, qui, lui-même, est décomposé par la chaux pour donner le Lithium.

Comme on le voit, le procédé de Berzelius, tout en ayant le mérite d'avoir été le premier connu, comprend une série assez étendue d'opérations et n'échappe pas au reproche qu'on lui a fait d'être trop long et trop pénible.

Regnault recommande la méthode suivante, qui est un peu plus rapide :

Pulvériser le minéral, en mélanger une partie avec deux de chaux vive, et calciner à un violent feu de forge. Epuiser longuement la masse refroidie et pulvérisée par de l'eau en ébullition et additionnée de chaux éteinte. La liqueur décantée contient de la chaux, de la potasse, de la soude et de la Lithine. On la sature par l'acide chlorhydrique et on l'évapore pour faire déposer le chlorure de potassium ; la chaux est précipitée par le carbonate d'ammoniaque en excès. La liqueur est évaporée ; le résidu calciné contient les chlorures alcalins de sodium et de Lithium. Si on le traite par de l'alcool absolu, le chlorure de Lithium est le seul qui se dissolve dans ce liquide.

La méthode de Regnault l'emporte sur celle de Berzelius par la rapidité de l'opération ; mais elle présente cet inconvénient qu'elle n'est praticable que pour une quantité restreinte de matière. Pour l'opération en grand, Troost, en 1856, utilisa les Lépidolithes qui provenaient de l'Exposition universelle de 1855. Ce chimiste proposa un mélange dont voici les proportions :

Lépidolithe pulvérisé	1,000	grammes
Carbonate de baryte	1,000	—
Sulfate de baryte	500	—
Sulfate de potasse	300	—

Le procédé est basé sur ce fait qu'en chauffant ce mélange

dans un bon fourneau à vent, la masse fond et subit une espèce de liquation qui, après refroidissement, donne à la partie inférieure un verre alumineux peu fusible, parfaitement transparent, et au-dessus, une masse saline formée de sulfate de baryte, de sulfate de potasse et de sulfate de Lithine. On traite par l'eau bouillante ; on filtre ; on obtient : dans le résidu, du sulfate de baryte ; dans la dissolution, du sulfate de potasse et du sulfate de Lithine.

On sépare la Lithine par un des procédés ordinaires. Cette méthode offre l'avantage de supprimer l'emploi de mélanges très considérables par leur poids ou par leur volume, et quelquefois très dispendieux.

Un simple lavage suffit pour en extraire les sulfates alcalins. De plus, à défaut de sulfate et de carbonate de baryte, on peut, sans inconvénient, employer le sulfate et le carbonate de chaux.

D'autres procédés, et ils sont nombreux, ont encore été proposés : les uns sont des modifications des méthodes passées en revue ; les autres n'offrent pas assez d'avantages pour qu'on les substitue à ceux déjà indiqués. Nous nous contenterons, pour ne pas entrer dans des détails beaucoup trop longs, de rappeler que Schrotter, Werner, Fuchs, Mitscherlich, Lungmayr, Quesneville, Peterson, Stolba et plusieurs autres chimistes, ont étudié l'extraction de la Lithine.

Sels de Lithium

Les sels de Lithium connus jusqu'à ce jour sont très nombreux. Leur étude particulière serait trop longue pour le cadre du modeste travail que nous nous sommes proposé. Aussi nous permettrons-nous de dire quelques mots seulement de

ceux qui ont peu d'importance et de donner un peu plus de place à ceux que l'usage médical ou les caractères chimiques ont mis en évidence.

CHLORURE DE LITHIUM (LiCl)

Le chlorure de Lithium se présente sous deux formes : à l'état anhydre et à l'état hydraté.

On le prépare au moyen des sulfates alcalins provenant du traitement du lépidolithe ; on traite d'abord ces sulfates par le chlorure de baryum.

On sépare par l'ammoniaque et le sulfhydrate d'ammoniaque les traces de manganèse et d'alumine, la magnésie par la chaux, l'excès de chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; les chlorures alcalins ainsi obtenus sont calcinés pour chasser les sels ammoniacaux, et le résidu est traité par un mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout que le chlorure de Lithium ; la liqueur est filtrée et distillée ; le résidu, traité de nouveau par un mélange d'alcool et d'éther, ne contient plus que du chlorure de Lithium avec quelques traces de sodium.

Le chlorure de Lithium anhydre cristallise en octaèdres réguliers très nets ; l'hydrate de chlorure de Lithium, signalé par Rammelsberg, qui l'a obtenu en abandonnant une solution alcoolique de chlorure de Lithium au-dessus d'un vase rempli d'acide sulfurique, cristallise en cristaux prismatiques d'apparence rectangulaire et portant à chaque sommet une modification.

CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET DE LITHIUM

Ce sel a été obtenu par un simple mélange du chlorure de platine et du chlorure de Lithium. L'évaporation laisse des cristaux rouge-orangé s'effleurissant à l'air, et dont la composition est représentée par $2\,LiCl + PtCl^4 + 6H^2O$.

L'oxychlorure de Lithium, d'après les expériences de MM. Hautefeuille et Margottet, semble exister, mais n'a pas encore été isolé.

BROMURE DE LITHIUM (LiBr)

Rammelsberg propose de le préparer en saturant l'acide bromhydrique par le carbonate de Lithine. L'évaporation lente sous une cloche, en présence de l'acide sulfurique concentré, donne un sel blanc, en aiguilles fines et très déliquescent à l'air libre ; aussi est-il indispensable de le conserver dans des flacons bien secs. Sa saveur est celle des bromures alcalins ; il possède des propriétés hypnotiques très nettes.

On peut encore le préparer par double décomposition du bromure de fer et du carbonate de Lithine en présence de l'eau ; les liqueurs doivent être faiblement alcalines. On évapore et l'on obtient ainsi un sel que l'on coule en plaques. (Dorvault, *Officine*).

IODURE DE LITHIUM (LiI)

L'iodure de Lithium peut se préparer d'après le même principe que le bromure, c'est-à-dire en saturant l'acide iodhydrique par le carbonate de Lithine. On obtient des cristaux très déliquescents. Liebig propose d'employer de l'acide iodhydrique contenant un peu d'acide phosphorique.

On peut encore l'obtenir par décomposition de l'iodure de baryum ou de calcium, par une quantité insuffisante de carbonate de Lithine finement pulvérisé et délayé dans l'eau. Comme dans le cas précédent, Liebig propose d'avoir recours à l'acide phosphorique.

Enfin, l'iodure de fer, en présence du carbonate de Lithine et de l'eau, donne une liqueur légèrement alcaline qui, par évaporation, fournit de l'iodure de Lithium, qu'on peut fondre et couler en plaques. (Dorvault, *Officine*).

Ce sel est blanc et très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

FLUORURE DE LITHIUM (LiFl).

Berzelius le prépare en dissolvant le carbonate dans l'acide fluorhydrique et évaporant la dissolution. Il se dépose de petites paillettes cristallines peu solubles dans l'eau.

Les autres composés fournis par l'action de l'acide fluorhydrique sur le Lithium, tels que le *fluorhydrate de fluorure de Lithium,* le *fluorure double de Lithium* et d'*antimoine,* sont peu connus et peuvent être passés sous silence.

SULFURE DE LITHIUM (Li^2S)

Le soufre se combine directement au Lithium à une température peu élevée; le sulfure ainsi obtenu est soluble dans l'eau et coloré en jaune par la présence de polysulfures.

On prépare le *monosulfure de Lithium* en décomposant le sulfate de Lithine par le charbon au rouge vif.

Le *sulfite de Lithine*, l'*hyposulfate de Lithine,* ne sont pas employés.

SULFATE DE LITHINE ($SO^4Li^2 + H^2O$)

Troost prépare le sulfate de Lithine en dissolvant le carbonate dans l'acide sulfurique. La dissolution évaporée laisse déposer de beaux cristaux appartenant au système du prisme clinorhombique, et parfaitement clivables. — Il a une saveur salée ; il présente, d'après Kremers, un maximum de solubilité au dessous de 0°.

Le *bisulfate de Lithine* n'existe pas, d'après certains chimistes, parmi lesquels Wurtz ; d'autres chimistes, au contraire, affirment son existence.

Le *sulfate double de Lithium et de potassium* s'obtient par le mélange de deux sulfates simples.

Le *sulfate double de Lithium et d'ammonium* se prépare suivant le même procédé.

PHOSPHATE DE LITHIUM (PhO^4Li^3)

Le phosphore se combine avec le Lithium et donne plusieurs composés oxygénés ; nous ne parlerons que du phosphate.

On le prépare, d'après Mayer, en versant du phosphate de soude dans une dissolution d'un sel de Lithine rendue alcaline par un excès de soude. La liqueur, portée à l'ébullition, est abandonnée ensuite à un refroidissement lent. On obtient ainsi une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et surtout dans l'eau ammoniacale. Le phosphate de Lithium se dissout dans les acides très étendus et dans les sels ammoniacaux.

Les acides *ferrocyanhydrique* et *sulfocyanhydrique* donnent avec le Lithium des composés peu importants.

CARBONATE DE LITHINE (Li^2CO^3)

Nous avons déjà vu, à propos de l'extraction de la Lithine, que le carbonate de Lithine s'obtient dans le traitement de certains minerais de Lithium.

On peut le préparer aussi par plusieurs autres procédés :

1° En précipitant par du carbonate de soude les sels alcalins provenant du traitement des lépidolithes ;

2° En calcinant l'azotate de baryte avec de l'acide oxalique qui laisse un résidu de carbonate. Si on a un sulfate de Lithine on le transforme au préalable en azotate, à l'aide de l'azotate de baryte ;

3° En traitant l'hydrate de Lithine en solution dans l'eau par un courant d'acide carbonique.

Tous ces procédés donnent du carbonate de Lithine qui, malgré des lavages répétés, retient des impuretés.

Pour obtenir du carbonate de Lithine pur, on met le carbonate en suspension dans l'eau et on le traite par un courant d'acide carbonique ; on décante et l'on abandonne à l'évaporation. Le carbonate de Lithine dissous à la faveur de l'acide carbonique se dépose sous forme de petits cristaux prismatiques ; dans cet état il est parfaitement pur.

D'après Kremers, la densité du carbonate de Lithine à 17°,5 est de 2,111 ; à son point de fusion elle est de 1,787.

Il fond au rouge ; mais sa décomposition se produit avant d'arriver à cette température.

Il est insoluble dans l'alcool.

Ses dissolutions aqueuses précipitent les sels métalliques et décomposent à l'ébullition les sels ammoniacaux, avec dégagement de carbonate d'ammoniaque. Avec la chaux ou la baryte

à froid, il y a formation de carbonate de chaux ou de carbonate de baryte et de Lithine caustique.

On emploie quelquefois en médecine le *carbonate de Lithine effervescent*. On obtient ce sel en chauffant à 100° un mélange d'acide citrique, de bicarbonate de soude et de carbonate de Lithine, auquel on donne la forme de granules.

AZOTATE DE LITHINE ($2Az0^3Li + 5\ H^20$)

L'azotate de Lithine s'obtient en dissolvant le carbonate de Lithine dans l'acide azotique.

Il est très déliquescent.

Sa dissolution, évaporée en présence de l'acide sulfurique à la température de + 15°, laisse déposer des cristaux dont le système est variable. Cette particularité avait déjà été observée par Arfwedson et Kremers. Troost a montré que l'évaporation lente de la dissolution à + 15° environ donne des cristaux rhomboédriques formés de nitrate anhydre, tandis que si l'on opère au-dessous de 10°, l'azotate de Lithine cristallise en aiguilles prismatiques ; ce dernier composé est hydraté et très déliquescent.

Le *chlorate de Lithine* a été obtenu par Watcher, par double décomposition du chlorate de baryte et du sulfate de Lithine ; le *perchlorate* par Serullas, en saturant l'acide perchlorique par du carbonate de Lithine.

Le *bromate et l'iodate de Lithine* se préparent par un procédé analogue : saturation de l'acide bromique ou iodique avec le carbonate de Lithine.

Filsinger a décrit trois *borates de Lithine*.

Rammelsberg a préparé du *chromate et du bichromate de Lithine*.

Mais, ni les uns ni les autres de ces sels n'ont trouvé d'application en médecine, pas plus que les *sélénite* et *séléniate*, *tellurite* et *tellurate*, *silicates*, *sulfo-arsénites* et d'autres encore qu'il serait trop long d'énumérer.

Parmi les sels de Lithine à acide organique, nous citerons l'oxalate, l'acétate, le tartrate, le succinate, le benzoate, le citrate et le salicylate de Lithine.

Les trois derniers sels que nous venons de nommer semblent depuis quelques années jouir auprès du monde médical d'une faveur qui n'a pas été accordée à la plupart des autres.

BENZOATE DE LITHINE ($C^7H^5O^2Li + H^2O$)

Voici comment le *Codex* indique de préparer le benzoate de Lithine :

Acide benzoïque	100	grammes
Carbonate de Lithine . . .	30	—
Eau distillée	270	—

Mettez l'eau et le carbonate de Lithine dans une capsule de porcelaine, que vous chaufferez ensuite. Sans attendre la dissolution complète du sel, ajoutez peu à peu l'acide benzoïque tant qu'il y aura effervescence. Concentrez légèrement et laissez cristalliser le sel par refroidissement. Décantez l'eau mère et séchez les cristaux à l'air libre sur du papier à filtrer blanc. Conservez à l'abri de la lumière, en vase bouché.

Caractères. — Le benzoate de Lithine est soluble dans trois parties et demie d'eau froide, dans deux parties et demie d'eau bouillante et dans dix parties d'alcool froid à 90°.

CITRATE DE LITHINE ($C^6H^5O^7Li^3 + 2H^2O$)

Le citrate de Lithine peut se préparer en saturant à l'ébullition une solution d'acide citrique avec le carbonate de Lithine et évaporant à une douce chaleur.

On obtient ainsi de beaux prismes longs et incolores, perdant leurs deux molécules d'eau à + 115°.

Il est soluble dans vingt-cinq fois son poids d'eau froide. 1 gramme de ce sel calciné avec un excès d'acide sulfurique laisse 0 gr. 223 de sulfate de Lithine *(Codex)*.

SALICYLATE DE LITHINE ($C^7H^5O^3Li$)

Ce sel se prépare en saturant exactement l'acide salicylique par du carbonate de Lithine ; il doit être rigoureusement neutre.

Aiguilles réunies en masses soyeuses, blanches, inodores, à saveur piquante et sucrée, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel est inaltérable à la lumière, s'il est pur. La chaleur le carbonise.

1 gramme de ce salicylate calciné avec un excès d'acide sulfurique laisse 0 gr. 381 de sulfate de Lithine *(Codex)*.

CARACTÈRES DES SELS DE LITHIUM

Les sels de Lithium ont une saveur le plus souvent brûlante, quelquefois salée. Ils sont généralement déliquescents et

quelques-uns d'entre eux ne peuvent être obtenus cristallisés qu'après une longue évaporation dans le vide sec.

Ils sont généralement plus solubles que les sels de potasse : les acides chlorique, perchlorique, tartrique, sulfurique et oxalique, le bi-chlorure de platine et le sulfate d'alumine, qui donnent un précipité avec la potasse, ne précipitent pas avec les sels de Lithine.

Ces caractères éloignent le Lithium de la potasse, et semblent le rapprocher de la soude ; mais d'autres caractères le séparent à la fois de ces deux bases.

Ainsi, les carbonates de potasse et de soude donnent un précipité abondant de carbonate de Lithine ; ce précipité est soluble dans les dissolutions concentrées contenant des sels ammoniacaux, et c'est ce qui explique pourquoi le carbonate d'ammoniaque précipite incomplétement les sels de Lithine en dissolution concentrée, et ne donne aucun précipité avec les dissolutions très étendues.

Le carbonate de Lithine est très peu soluble dans l'eau ; il est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, comme il arrive pour les carbonates alcalino-terreux, et contrairement à ce qui se produit pour les bases alcalines.

Le phosphate de soude donne, dans les dissolutions neutres ou rendues alcalines par la potasse ou la soude, un précipité de phosphate de Lithine soluble dans les acides et dans les sels ammoniacaux. Ce caractère rapproche encore le Lithium des métaux alcalino-terreux. Les sels de Lithium précipitent par l'acide picrique. Le chlorure et l'azotate de Lithium, qui sont déliquescents, sont complétement volatils dans la flamme d'un bec de Bunsen, à laquelle ils communiquent, comme tous les autres sels de Lithine, une coloration rouge pourpre caractéristique. Cette coloration de la flamme ne peut se confondre avec celle que donne la strontiane et permet de distinguer le

Lithium de ce métal. En effet, examinée au spectroscope, la lithine donne une raie rouge et une raie orangée faiblement marquée, tandis que le strontium donne des bandes rouges, des bandes orangées et des bandes jaunes, toutes nettement définies.

CHAPITRE III

THÉRAPEUTIQUE

En traitant des sels de Lithium, au point de vue de leurs applications en thérapeutique, il n'est pas à dire que nous ayons voulu apporter des observations nouvelles à l'appui de cette question encore pendante. Ce serait dépasser notre programme.

C'est l'intérêt même qui se dégage de cet inconnu, qu'essaie de définir la physiologie moderne, qui nous a poussé à entrer dans quelques détails aussi intéressants pour le chimiste que pour le clinicien.

Nous essaierons de montrer que l'action chimique de la Lithine, telle que la comprenait Garrod, ne répond plus à tous les faits, et qu'au delà d'une double décomposition entre deux sels bien définis, il faut chercher dans l'intimité même des éléments de l'organisme un mode d'activité plus complexe et plus difficile à démontrer.

Les progrès de la physiologie, au point de vue des phénomènes de combustion qui se passent au sein des tissus, ont heureusement ouvert un chemin nouveau, et fait un jour quasi complet sur la question. Notre devoir évident sera d'écarter tout ce qui ne serait pas d'ordre chimique, sauf les faits pathologiques indispensables à la compréhension du sujet.

Il est curieux de constater par quelle suite de déductions les auteurs divers, mais surtout Garrod, sont arrivés à faire entrer la Lithine dans la thérapeutique moderne.

Les premiers essais datent déjà du commencement de ce siècle ; mais, à la vérité, ils ne reçoivent une application médicale que vers 1850.

Le mouvement partit d'Angleterre, pays brumeux et froid, terre classique de la goutte et de son complément ordinaire, la gravelle urique. On verra, en effet, que c'est contre ces deux affections que la Lithine est particulièrement efficace.

Le premier, Lipowitz, après la découverte d'Arfwedson, constate une action dissolvante du carbonate de Lithine sur l'acide urique.

Plus tard, vers 1823, Ure, de Londres, appelle l'attention sur ce fait, et propose même des injections de carbonate de Lithine dans la vessie, afin d'aller dissoudre les calculs et graviers uriques.

Il ne cherche point à tirer d'autres conséquences du fait chimique signalé par Lipowitz, et l'applique, on peut dire chimiquement, sur le malade.

C'est alors que tout le monde médical accepta avec une sorte d'enthousiasme la théorie de Garrod.

Faisant une étude approfondie de la diathèse goutteuse et de l'action dissolvante de la Lithine sur les urates, ce dernier donne une application raisonnée et vraiment clinique de ces sels.

On pourrait se demander tout d'abord par quelle suite de raisonnements Garrod est arrivé à ses conclusions.

Mais, avant d'entrer dans ce sujet, il est bon de savoir, par un résumé rapide, le genre de désordres déterminés par la goutte. On sera alors à même de comprendre l'action de la Lithine telle qu'elle est exposée par Garrod, et surtout telle que la comprend la clinique éclairée par la physiologie des tissus.

L'observation superficielle montre dans la goutte des désordres anatomiques tels que la production de *concrétions* de nature particulière et pouvant produire de notables déforma-

tions. Cette matière, qui forme les concrétions ou tophus, envahit particulièrement les articulations, les jointures, les bourses séreuses, les cartilages comme ceux de l'oreille et de l'œil...., etc.

Quelle est la nature de ces concrétions?

C'est là la donnée essentielle de laquelle Garrod va tirer les conséquences les plus logiques.

Les anciens pathologistes les appelaient *concrétions crétacées*.

La notion de *chaux* dominait ; des analyses chimiques vinrent démontrer son inexactitude. A l'état de pureté, ces tophus, quelquefois très volumineux, ne présentent en effet aucune trace de craie ; mais, chauffés dans une capsule de porcelaine avec de l'acide nitrique, et ce produit étant exposé aux vapeurs d'azotate d'argent, on voit que sa solution dans l'eau laisse déposer des cristaux.

L'observation microscopique montre en ces cristaux tous les caractères de l'urate de soude.

De plus, des analyses nombreuses de tophus, faites par des chimistes différents, établissent que l'urate de soude est la partie la plus importante des dépôts goutteux.

Prenons une de ces analyses au hasard :

Analyse d'un tophus.

Urate de soude.	52,12
Urate de chaux.	1,25
Chlorure de sodium.	9,84
Phosphate de chaux.	4,32
Tissu cellulaire.	28,39
Eau	3,48

La nature éminemment uratique du dépôt étant constatée,

Garrod fut porté à se demander quelles étaient les voies de transport de ces matières tophacées et la raison de ces dépôts. Mais, puisque nous voyons dans la goutte chronique ces dépôts se généraliser dans presque tous les tissus de l'organisme, il faut que tous les éléments soient imprégnés d'urate de soude en circulation.

Le mode de transport devait donc être général, et Garrod fut porté de suite à incriminer le sang et en général toutes les humeurs. Des analyses répétées de sang de goutteux donnèrent comme résultat une proportion d'acide urique plus forte que dans la normale. Les parties constituantes du sang ne présentaient aucune altération ; mais il y avait dans le liquor une accumulation de principes anormaux qui pouvaient se déposer.

Pour Garrod et Berthollet, de même que pour Bence Jones, Ranke, Charcot, l'acide urique, chez les goutteux, est constamment en excès dans le sang : il y a *uricémie*, la proportion d'urée restant la même.

Ces faits saillants de grosse chimie constatés, il fallait aborder un point de chimie biologique bien délicat. Pour quel motif se formaient ces dépôts d'urate ? Quelle en était la cause pathologique ? Venaient-ils du sang lui-même ; venaient-ils des tissus ?

Ces deux dernières hypothèses ont été discutées, la première par Garrod, la deuxième par les auteurs les plus récents. On va le voir dans le courant de la discussion : si Garrod fait venir tout du sang, la Lithine devra agir sur ce liquide ; si, avec les thérapeutes modernes, nous admettons l'influence des éléments intimes des tissus, nous devrons chercher à la Lithine une manière d'agir plus complète.

Pour Garrod, la présence de l'uricémie, de l'excès d'acide urique, est due à l'impropriété du sang à tenir ces acides en dissolution. A l'état normal, en effet, le sang présente au plus

haut degré une réaction alcaline : circulant au milieu de tous les éléments anatomiques des tissus, il les débarrasse de leurs excrétions et tient les sels en dissolution.

Mais si le sang laisse déposer des urates, c'est qu'évidemment il a pris une réaction acide : et, de fait, le papier bleu de tournesol rougit fortement à son contact. De plus, si l'on regarde les urines, ces dernières sont de même très-acides, et leur refroidissement laisse précipiter de l'acide urique en cristaux. C'est le point de départ des calculs uratiques.

La thérapeutique qui devait découler de cette théorie était facile à prévoir : il fallait trouver quelque chose qui, rendant au sang son alcalinité en même temps qu'une plus grande force solubilisante, permît à l'organisme de se débarrasser des produits anormaux.

Le traitement de la goutte par les alcalis est donc justifié.

C'est maintenant qu'il est bon de rechercher de quelle manière Garrod a été conduit à l'application des sels de Lithine.

Il emploie d'abord contre la goutte les alcalis les plus connus : la soude et la potasse ; mais, après la découverte du troisième alcali fixe, la Lithine, après que les chimistes eurent montré ses propriétés particulières, Garrod devait être porté à faire de ces trois alcalis une analyse comparative. C'est qu'en effet ce qui, dans l'application de tel ou tel alcali, a dirigé la préférence du clinicien et l'appréciation du chimiste, ce n'est qu'une différence du plus au moins dans l'effet commun de dissolution de l'acide urique.

Tous les alcalis agissent par diurèse et diminution des sables uriques.

Les sels de sodium, les premiers employés (surtout le bicarbonate), sont évidemment les plus inoffensifs ; mais leur solubilité est très faible, et il faut les administrer à hautes doses.

Les sels de potassium agissent avec bien plus de force que les sels de soude en déterminant une diurèse abondante et en

neutralisant fortement le sang : au bout de 38 minutes, en effet, le sang est devenu alcalin. L'urate de potassium, formé par décomposition dans le sang, est bien plus soluble que l'urate de soude formé dans les mêmes conditions. Aussi les dépôts disparaissent-ils plus rapidement après l'administration des sels de potassium.

Si nous arrivons au troisième alcali, la Lithine et ses sels, nous trouvons les mêmes propriétés que chez les autres alcalis, mais à un bien plus haut degré. La réaction alcaline du Lithium est très prononcée, et, de plus, son équivalent est très faible : les propriétés neutralisantes seront, par suite, supérieures à celles des autres sels.

L'urate de Lithine est le plus soluble des urates connus ; le biurate de Lithine, formé par double décomposition dans le sang, sera éliminé en bien plus grande abondance.

D'après Ure, 0 gr. 06 de Lithine dissoudraient 0 gr. 15 d'acide urique. Beswanger a démontré cette grande puissance dissolvante par l'expérience suivante :

Il place une petite quantité d'eau distillée sur un métacarpe de goutteux incrusté de dépôts ; il ajoute 20 ou 25 centigrammes de carbonate de Lithine, et au bout de deux ou trois jours, le dépôt a disparu.

Répétant successivement cette même expérience avec les sels de sodium et de potassium, il voit qu'avec ces derniers (potasse), l'action est réelle quoique moindre (comparée à l'action des sels de Lithine) ; mais que celle des seconds (soude) est, pour ainsi dire, insignifiante.

D'après d'autres observateurs, 37 parties de carbonate de Lithine produiraient le même effet que 84 parties de bicarbonate de soude.

Garrod, se fondant sur ces expériences, administrait les sels de Lithine à l'intérieur dans le cas de diathèse goutteuse, ordinairement accompagnée de gravelle urique.

Le problème posé et résolu par Garrod est donc très simple : tout se réduit à une double décomposition qui permet d'éliminer l'acide urique du corps, sous forme d'urates de Lithine très solubles.

Mais, prenant comme point de départ les recherches et les conclusions de Garrod, les auteurs modernes se sont appliqués à chercher, dans la diathèse goutteuse, autre chose qu'une acidité du sang et une accumulation d'urates dans l'économie.

Ecoutons Trousseau à ce sujet :

« La production de l'acide urique et des urates en excès, est un phénomène pathologique inhérent à la maladie, comme tous les autres, et comme tous les autres, il est dominé par une cause spécifique connue seulement par ses effets et que nous appelons diathèse goutteuse. »

Le fait de l'acidité du sang n'est plus suffisant pour expliquer tous les phénomènes de la goutte.

D'ailleurs les faits mêmes admis par Garrod sont controversés aujourd'hui.

Ce dernier soutenait, avec Cruveilhier et Rayer, qu'il y avait un excès d'acide urique dans le sang ; certaines observations de Bouchard viendraient au contraire démontrer que cet excès n'est point un fait constant.

De plus, tandis que Garrod soutenait que les urines éliminaient moins d'acide urique qu'à l'état normal, Bouchard soutient qu'il y aurait une élimination par les urines d'une quantité de cet acide supérieure à la quantité normale.

L'uricémie ne serait donc point ce fait fondamental que Garrod trouvait constant ; et de plus, tandis que Garrod admettait que la quantité d'urée ne variait pas, les analyses modernes tendraient à trouver une quantité d'urée plus grande que d'habitude.

Dès lors, les sels de Lithine agiraient-ils seulement en neu-

tralisant le sang, en le rendant alcalin, en formant des urates plus solubles ?

Empêcheraient-ils la formation d'acide urique par double décomposition dans le sang ?

Si Seeger a vu l'acide urique diminuer sous l'influence des alcalis, Ranke, au contraire, a constaté sous la même influence des excès d'urate précipités.

L'observation moderne tendrait donc à mettre en doute cette dissolution des urates, si ce n'est à la nier. Tout au moins cette action deviendrait secondaire.

Donc, s'il ne faut point considérer seulement le phénomène immédiat de solution des urates dans le sang, il faut se rejeter vers les théories physiologiques d'oxydation des tissus.

Les sels de Lithium administrés à l'intérieur n'agiraient point uniquement sur les dépôts uratiques, d'autant plus que ces dépôts ne sont point toujours symptomatiques de la goutte, mais sur l'élément anatomique lui-même, dont ils augmenteraient les conditions de vitalité en excitant les combustions.

L'augmentation d'urée observée par certains auteurs viendrait aider à soutenir cette thèse ; l'acide urique ne serait qu'un produit d'oxydation mal combiné, un produit de nutrition retardante.

Il faudrait donc que le médicament employé pût exciter l'organisme, pousser les combustions de l'acide urique jusqu'à leur dernier terme : l'urée facilement éliminable.

Malheureusement d'autres observateurs non moins compétents veulent nier cette production normale d'urée.

Le problème de l'action de la Lithine ainsi compris, on voit qu'il s'agit d'éclaircir un point de chimie biologique très ardu.

Mais, si la chimie n'est pas encore certaine du mode d'action des alcalis, la clinique montre nettement leur efficacité.

Résumant en quelques mots les deux hypothèses :

1° Dans la goutte, le sang est fortement acide et contient des urates en quantité ; les sels de Lithine rendent le sang alcalin, et par double décomposition rendent les urates très solubles ;

2° Dans la goutte, comme le sang peut n'être point acide ; qu'il peut ne pas y avoir acide urique en excès ; que, de plus, il peut y avoir augmentation d'urée dans les urines et que la physiologie trouve des troubles d'oxydation dans les éléments des tissus,

On pourrait dire que l'action des sels de Lithine sera de fouetter la combustion organique, c'est-à-dire d'empêcher la production d'acide urique en faisant passer ce dernier à l'état d'urée.

Mais, en dernière analyse, si l'action de la Lithine est réelle, son mode d'action n'est qu'entrevu.

Reste à dire quelques mots sur les doses ordinaires des sels de Lithine. Garrod donnait le carbonate de Lithine à la dose de 0 gr. 06 à 0 gr. 30 par jour.

Si on augmente quelque peu ces doses, il n'y a point d'inconvénients sérieux. Charcot en a donné jusqu'à 3 grammes par 24 heures.

Toutefois, quand les doses sont trop élevées et soutenues, des symptômes de dyspepsie cardialgique peuvent survenir et obliger le médecin à suspendre le médicament. Il n'est donc point prudent d'aller au-delà des limites connues de l'emploi thérapeutique.

En médecine, les sels de Lithine les plus employés sont les protocarbonate, benzoate, citrate, salicylate et phosphate de Lithine.

Le protocarbonate est en réalité du bicarbonate de Lithine, par suite du mode d'administration. Le protocarbonate, très peu soluble dans l'eau (1 litre en dissout 12 grammes), est

bien plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Il se transforme en bicarbonate, et on a l'eau de Lithine :

Protocarbonate de Lithine . . . 0 gr. 20
Eau gazeuze . . . . . 500 —

On ajoute quelquefois du carbonate, du nitrate de potassium, du phosphate d'ammonium. Stricker ajoute du bicarbonate de sodium.

Si l'on emploie le citrate ou le tartrate, on agit par un moyen détourné. Le sang est décomposé et le sel apparaît dans les urines sous forme de carbonate de Lithine. Dès lors, l'action de ce dernier est immédiate sur les graviers.

En Angleterre, on emploie encore la Lithine sous forme de granules effervescents.

Réveil donnait des granules à 1 centigramme de Lithine.

Les eaux minérales lithinées forment encore un mode d'emploi commode. Les principales de ces eaux sont celles de :

Carlsbadt, Aix-la-Chapelle, Marienbad, Kissingen, Ems, Teplitz, Bilin, Kreussnacht, Bade, Saint-Honoré, Plombières, Balaruc, Santhenay.

SÉPARATION ET DOSAGE DE LA LITHINE

Pour séparer la Lithine des métaux, des *terres* et des *terres alcalines*, on emploie l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, comme pour la séparation des autres alcalis.

On sépare le Lithium du potassium par le chlorure de platine; le potassium est précipité à l'état de chloro-platinate.

Si le Lithium est mélangé avec du sodium, on convertit les deux alcalis en chlorures, on les sèche et on les fait digérer dans un flacon bien bouché avec un mélange d'éther anhydre

et d'alcool absolu ; le chlorure de Lithium seul se dissout dans cette liqueur.

La lithine, une fois séparée, peut se doser à l'état de carbonate, de sulfate, de chlorure, de phosphate.

Le carbonate CO^3Li^2 reste après la calcination des sels organiques à base de Lithium ; mais il faut éviter de chauffer au-dessus de 200°, ce sel perdant de l'acide carbonique bien au-dessous du rouge.

Le sulfate s'obtient par décomposition des sels de Lithine à acides volatils par l'acide sulfurique. On calcine et on obtient du sulfate anhydre en masse inaltérable à l'air. Cette méthode est très exacte ; comme il n'existe pas de bisulfate stable à cette température, il suffit de chauffer au rouge naissant.

Le chlorure est plus délicat à doser ; ce sel est en effet plus déliquescent que ceux que nous venons de citer. On sépare le plus complètement possible de la Lithine la potasse et la soude qui peuvent l'accompagner ; on calcine et on pèse immédiatement après dans un creuset bien couvert.

Le phosphate de Lithium PhO^4Li^3 s'obtient en évaporant la solution du sel de Lithium avec du phosphate de soude en présence d'une quantité d'hydrate ou de carbonate de soude suffisante pour rendre la liqueur alcaline, faisant digérer le résidu avec de l'ammoniaque, lavant le précipité recueilli sur un filtre avec un mélange de volumes égaux d'eau et d'ammoniaque concentré, séchant à 100° et calcinant.

En évaporant les eaux de lavage et en traitant le résidu comme ci-dessus, on en sépare encore de petites quantités de phosphate de Lithine. (Mayer.)

FIN

Vu bon a imprimer :
Montpellier, le 17 décembre 1887
Pour le Recteur :
L'Inspecteur d'Académie,
L. YON.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 17 décembre 1887.
Le Directeur :
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS

Carbonate de Lithine.
Phosphate de Lithine.
Salicylate de Lithine.
Benzoate de Lithine.
Ether sulfurique pur.
Chlorure de baryum pur.
Chloroforme.
Poudre de cantharides.
Mellite de roses.

BIBLIOGRAPHIE

Andrew Ure. — Dict. de Chimie.
Bouchard. — Maladies par ralent. de la nutrition.
Bunsen et Matthiessen. — Ann. Chem. Pharm.
Charcot. — Leçons sur la goutte.
Dieulafait. — Ann. phys. et chim.
Forcrand (de). — Encyclopédie chimique.
Garrod. — De la goutte.
Hautefeuille et Margottet. — Compt. rend.
Liebig. — Ann. chem. pharm.
Marchand. — Compt. rend.
Hugo Muller. — Ann.
Quesneville. — Journ. pharmacie.
Regnault. — Ann. phys. chem.
Rendu. — Dict. encycl. des sc. médic.
Serrulas. — Annales phys. et chim.
Troost. — Ann. phys. et chim. (Comptes rendus).
Trousseau. — Clinique médicale de l'Hôtel-Dieu.
Wurtz. — Dict. de chimie.